

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—34656

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 49/587  
A 61 K 7/46  
C 07 C 45/65

識別記号

庁内整理番号  
7824—4H  
6755—4C

⑫ 公開 昭和56年(1981)4月6日  
発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑫ シクロペンタデク—8—エン—1—オン、そ  
の製法ならびに利用

⑫ 特 願 昭55—116536

⑫ 出 願 昭55(1980)8月26日

優先権主張 ⑫ 1979年8月28日 ⑫ 西ドイツ  
(DE) ⑫ P2934678.9

⑫ 発 明 者 クルト・パウアー  
ドイツ連邦共和国デ—3450ホル  
ツミンデン・コルベイブリック  
41

⑫ 発 明 者 アルフレッド・ケルバー  
ドイツ連邦共和国デ—3450ホル  
ツミンデン・ビスマルクシュト

ラーセ4

⑫ 発 明 者 エゴン・エルケルス  
ドイツ連邦共和国デ—3454ベ—  
フエルン・ロートドルンシュト  
ラーセ15

⑫ 発 明 者 カルル・ハインツ・ボルク  
ドイツ連邦共和国デ—3450ホル  
ツミンデン・ベルクブリック17  
⑫ 出 願 人 ハーマン・ウント・ライマー・  
ゲゼルシャフト・ミット・ベシ  
ユレンクテル・ハフツング  
ドイツ連邦共和国ホルツミンデ  
ン(番地なし)

⑫ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

## 明 細 書

## 1 [ 発明の名称 ]

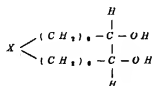
シクロペンタデク—8—エン—1—オン、

その製法ならびに利用

## 2 [ 特許請求の範囲 ]

1. シクロペンタデク—8—エン—1—オン。

2. 一般式

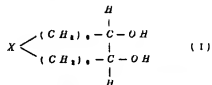


[ 式中、Xはケト基又はケタール基を表わす ]  
の化合物を、氷酢酸中臭化水素酸の溶液でブロム  
アセトキシ化合物に転化し、及びこの化合物を重  
鉛粉末での処理によつてシクロペンタデク—8—  
エン—1—オンに転化する、シクロペンタデク—  
8—エン—1—オンの製造法。

3. シクロペンタデク—8—エン—1—オンを  
芳香物質として使用すること。

## 3 [ 発明の詳細な説明 ]

本発明はシクロペンタデク—8—エン—1—オ  
ン及びその製造法に関する。本方法は、一般式



[ 式中、Xはケト基又はケタール基を表わす ]  
の化合物を、氷酢酸中臭化水素酸の溶液でブロム  
アセトキシ化合物に転化し及びこの化合物を重鉛  
粉末で処理することによつてシクロペンタデク—  
8—エン—1—オンに転化することが特色である。  
更に本発明は、シクロペンタデク—8—エン—  
1—オンの芳香物質としての使用法に関する。

一般式 (1) の化合物の代表的なものは、オ

キソ-シクロペンタデカン-1, 2-ジオール及びそのケタール例えばジメチルケタール及びジエチルケタール、好ましくはエチレンケタールである。ケタールは *Tetrahedron* 20, 2601 (1964) に記述されている条件下にケタール塩に転化される。

式(1)の化合物は次の反応によって製造することができる: スベリン酸半エステルグロイドを等量のトリエチルアミンの存在下に自己縮合に供し、縮合生成物を炭カルボキシル化する。このようにして得た 8-オキシ-ペンタデカンジオン酸をエチルエステルに転化し、この化合物をエチレンジグリコールでケタール化する。8-アルキレンジオキシペンタデカンジオン酸エステルをアジロイン縮合し及び続いてこのアジロイン縮合生成物を水酸化アルミニウムリチウムで還元すると、Xがケタール基を被る式(1)の化合物が製造

- 3 -

及び侵略的な媒体に対する安定性が故に、適用分野が異常のほど広い。それは非常に多量の製品、例えば高品質化粧品例えば抽出物、石けん、デオドラント・スプレー、シャンプー及びバブル・バス (bubble bath) 及び洗剤に対する芳香組成物に用いるのに適当である。

実施例 1

9-エチレンジオキシ-シクロペンタデカン-1, 2-ジオール 59g (0.195モル) を水溶液中に臭化水素酸の 30% 溶液 375cc と一緒に室温で 24 時間攪拌し、次いで混合物を 3 時間 65℃ に加熱した。水溶液 60g を添加した後、混合物を更に 3 時間 65℃ に保った。冷却後、過剰の臭化水素酸を水 1.2 中酢酸ナトリウム 13.5g で中和し、反応混合物を石油エーテルで抽出した。層液を留去した後、2-アセトキシ-9-オキシ-シクロペンタデカン-1-イルブロマイド 63g

- 5 -

特開昭 56- 34656 (2)

される。ケタール基は酸加水分解によつてケタールに転化することができる。

本発明によるシクロペンタデカ-8-エン-1-オンは、芳香物質組成物において、初期の芳香に同じ強力で天然のジャコウ調の香気を呈し、この芳香が長期間に亘つて保持される有用な芳香物質である。更にシクロペンタデカ-8-エン-1-オンは、イースト・インディアン・サンデルウッド油 (*East Indian Sandalwood oil*) を思わせる心良い香気を有し、且つジャコウ調の香気と組合わさつて香料の観点から非常に興味深い。

本発明による化合物は、芳香物質組成物の他の芳香物質と混合し、例えば全重量に対し 0.01 ~ 25 重量% の量で用いられる。

本発明による化合物は、その調和した芳香臭及びその有利な技術的な性質例えば保持力 (持続性)

- 4 -

を得た。

これらの 2-アセトキシ-9-オキシ-シクロペンタデカ-1-イルブロマイド 63g を更に精製せずに無水メタノール 450cc に溶解し、蒸留粉末 45g を添加した後混合物を攪拌しながら 12 時間室温まで加熱した。メタノールを留去した後、残渣を石油エーテルに入れ、過濾した。この残渣を最初に稀酢酸で洗浄し、次いで酸がなくなるまで水洗した。層液の除去後に残存する溶液を留去に供した。沸点 38 ~ 40℃ のシクロペンタデカ-8-エン-1-オン 20g を得た。

出発物質として使用される 9-エチレンジオキシ-シクロペンタデカン-1, 2-ジオールは次の方法で製造した:

トリエチルアミン 40.2g (3.9 モル) を、攪拌し且つ内部温度が 40℃ を超えないように冷却しながら、トルエン 8.2 中スベリン酸エチルエス

- 6 -

ゲルコロライド860P(3.9モル)の溶液に順々に添加した。添加が完了したとき、反応混合物を室温で48時間攪拌した。次いで沈殿したトリエチルアンモニウムコロライドを分別し、母液を減圧し、生成物を水洗した。有機相をエタノール360ml及び水40mlで抽出し、及びエタノール3200ml及び水400ml中水酸化カリウム720Pの溶液を撹拌し且つ冷却しながら順々に添加した。次いでこの混合物を減圧温度まで5時間加熱した。次いでエタノールを殆んど真空中に蒸去し、残液を水で抽出し、混合物を15%塩酸で酸性にした。沈殿した反応生成物を分別し、8-オキソ-ペンタデカンジオン酸(融点:115℃)546Pを得た。

これらの8-オキソ-ペンタデカンジオン酸546Pを、更に精製せずにエタノール3036mlに溶解し、硫酸8.42Pを添加した。この反

- 7 -

キレン55ml中水酢酸54Pを順々に添加した。この反応混合物を中性になるまで水洗し、残渣を除去した。この残渣を蒸留することにより、沸点183~186℃/0.66ミリバールを有する9-エチレンジオキシ-2-ヒドロキシ-シクロペンタデカン-1-オン604Pを得た。

エーテル500ml中9-エチレンジオキシ-2-ヒドロキシ-シクロペンタデカン-1-オン60P(0.2モル)の溶液を、冷却しながら30分間に亘り、エーテル1000ml中水酸化アルミニウムリチウム21Pの飽和液に順々に添加した。反応混合物を10時間減圧温度まで加熱した。次いで過剰の水酸化アルミニウムリチウムを僅つたエーテルで分解し、反応混合物を中性になるまで水洗した。残渣を除去した後、9-エチレンジオキシ-シクロペンタデカン-1,2-ジオール59Pを得た。

- 9 -

反応混合物を減圧温度まで5時間加熱した。処理後、分留により8-オキソ-ペンタデカンジオン酸ジエチルエステル(融点:32℃)601Pを得た。

このジエステル171P(0.5モル)をエチレングリコール230ml及びp-トルエンスルホン酸1Pと一酸化ベンゼン6.3gに溶解し、この溶液を最早水が分離しなくなるまで減圧温度に加熱した。次いでベンゼン溶液を、中性になり且つ過剰のエチレングリコールがなくなるまで洗浄した。溶液を除去した後、8-エチレンジオキシ-ペンタデカンジオン酸ジエチルエステル(沸点:190~195℃/0.66ミリバール)が183P残った。

このケタールエステル100P(0.26モル)のキシレン100ml中溶液をナトリウム24Pのキシレン1588ml中懸濁液に、逐滴温度で5時間、逐次順々に添加した。混合物を冷却した後、

- 8 -

# 実施例 2

次の成分を混合することにより、新しい単性燐の組成物を調製した:

酢酸リナリル	100
イタリヤン・レモン油	50
マンダリン油	10
市販オシメニル	10
ジヒドロミルセロール	20
バツリウム (Barrems)	
ラベンダー油	10
酢酸ステレニル	5
ガルバナム油 (galbanum oil)	5
アセトアルデヒドジ-シス-3-ヘキサニルアセター	2
α-ヘキシルシンナムアルデヒド	30
ヒドロキシントネラル	10
酢酸ベンジル	5
サリチル酸ヘキシル	10

- 10 -

ナリナル酸 イソアミル	5
ブルボン (Bourbon)	5
グラニウム酸	1
ジメチルアンスラニレート	60
セドリルケトン	40
酢酸セドリル	
エパーニル (Epernyl) [ルー ル-ベルトランド社 (Roure -Bertrand) 提市産品]	5
フィクサワール・アンブラ (Fixateur Ambra)	3
クマリン	10
アセチルパニリン、フタル酸 ジエチル中10%	5
ヘリオトロピン	2

## 403 塩基部

シクロペンタデカ-8-エン-1-オン100

塩基部の縮合は、組成物の初期香料に特別な高貴

さを付与し、及び暖かいジャコウ調の芳香に加え  
て気持良い柔かい木像の特性臭を与えた。

特許出願人 ハーマン・ウント・ライマー・グゼル  
シャフト・ウント・ベシユレンクテル・  
ハフツング

代理人 弁理士 小田島 平 吉